

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



EN 03/70

EN 03/70

2.135.825

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication  
du dépôt ou de l'acte  
de classement et les  
renouvellements effectués

71.39537

(21) N° d'enregistrement national  
émis pour les paiements d'annuités  
des demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'INPI

# (15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 4 novembre 1971, à 15 h 15 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 12 juin 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. - «Listes» n. 27 du 7-7-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 11 d 3/00//C 11 d 1/00.

(71) Déposant : Société dite : DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO. LTD.,  
résidant au Japon.

(72) Titulaire : *Idem* (71)

(73) Mandataire : Cabinet Malémont, 103, rue de Miromesnil, Paris (8).

(54) Composition détergente. *Indicateur*

(72) Invention de : Shojiro Horiguchi, Michiei Nakamura, Keiji Nakajima et Yoshio Seino.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 25 novembre 1970,  
n. 103.279/1970 au nom de la demanderesse.*

3/30

3/37

La présente invention se rapporte à une composition détergente et concerne plus particulièrement une composition comprenant un détergent et un polymère indicateur de pH.

5 Comme détergent pour nettoyer des fibres, des tissus, des étoffes, des métaux, des pièces de machines, des céramiques, et pour divers usages domestiques, on a largement utilisé, suivant le cas, des savons d'acides gras, des détergents synthétiques et des agents alcalins et acides. Toutefois, il était d'usage de préparer une solution de nettoyage en versant dans un liquide une quantité de détergent variable selon l'expérience à laquelle se livrait l'utilisateur, et en ajoutant du détergent ou en changeant la solution, suivant le degré de saleté de celle-ci..

Dans le cas où le linge ou tout autre objet soumis au lavage risque d'être abîmé lorsque le pH de la solution détergente ne convient pas, il est difficile de contrôler la composition de cette solution.

15 En général, le composant principal ou l'additif principal est un électrolyte et l'action de ce composant ou de cet additif est influencée par la concentration des ions hydrogène dans la solution.

20 En conséquence, il est possible de mettre en évidence l'efficacité de la solution par son pH, permettant ainsi de contrôler l'efficacité de la solution détergente et d'utiliser le détergent de cette solution de façon économique.

25 Lorsque le linge ou tout autre objet soumis au lavage risque d'être abîmé ou attaqué par la solution détergente, quand le pH de celle-ci ne convient pas, il devient possible de contrôler efficacement le lavage et de protéger le linge par une indication du pH de la solution.

A cette fin, il convient d'utiliser un indicateur qui ne tache pas le linge, car ceci irait, de toute évidence, à l'encontre du but visé qui est de nettoyer le linge et non de le colorer.

30 L'un des buts de la présente invention est de fournir une composition détergente contenant un indicateur de pH qui ne colore pas le linge ou les autres objets soumis au lavage.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition détergente comportant un indicateur de pH qui évite que le linge ou les objets lavés soient abîmés ou attaqués du fait du pH.

35 L'invention a également pour but d'apporter un indicateur de pH qui n'est pas absorbé par le linge ou les autres objets lavés et qui est éliminé par le détergent.

Ces buts de l'invention peuvent être atteints par une composition contenant un détergent et un polymère indicateur de pH qui est préparé en liant 40 un polymère à un indicateur de pH.

71 39537

Ce polymère peut indiquer une variation du pH en changeant de couleur.

Ce polymère n'est pas absorbé par le linge et il s'élimine complètement avec la solution détergente, de sorte qu'aucune tache n'est produite sur le linge ou les autres objets soumis au lavage.

Dans le présent mémoire descriptif, le terme "détergent" entend désigner tous les agents qui éliminent les taches et les salissures sur les objets trempés dans de l'eau ou dans un milieu aqueux. Les détergents concernés comprennent les détergents domestiques pour les tissus, le linge de table et autres objets domestiques, les détergents industriels pour laver la laine et d'autres fibres, les détergents industriels pour laver des pièces métalliques et des pièces de machines et des détergents pour la lessive, ainsi que des détergents pour les fibres de bois et l'industrie du papier, pour le lavage des véhicules automobiles et des bateaux, pour le lavage des articles de verre et de céramique, pour le lavage des bidons et des bouteilles, etc.

Plus précisément, le détergent comprend les agents tensio-actifs anioniques, tels que les sels d'acides gras supérieurs, les sels des sulfates alcooliques supérieurs, les sels des sulfates d'huiles grasses liquides, les sels des phosphates alcooliques supérieurs, les sels des alkyl-ou des aryl-sulfonates et les sels des condensats de sulfonate de napthalène et de formaldehyde, les agents tensio-actifs non-ioniques choisis parmi les alkyl éthers de polyoxyéthylène, les alkyl phénol éthers de polyoxyéthylène, l'alkyl ester de polyoxyéthylène, le sorbitan alkyl ester de polyoxyéthylène, les copolymères en bloc de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène, les agents tensio-actifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaires et les sels d'alkyl-pyridinium, les agents tensio-actifs amphotères, tels que les substances nonioniques-anioniques, nonioniques-cationiques et anioniques-cationiques. De plus, le détergent peut être mélangé avec des agents de "synthèse" tels que le sulfate de sodium, le mésasilicate de sodium, l'orthophosphate de sodium, le verre ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.6 \text{ SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{ SiO}_2$ ), le carbonate de sodium, le pyrophosphate de sodium et le borate de sodium, les agents acides tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide sulfamique, l'acide oxalique, l'acide citrique, et leurs mélanges.

De plus, le détergent peut être mélangé avec des agents de "synthèse" tels que le sulfate de sodium, le mésasilicate de sodium, le sesquisilicate de sodium, l'orthosilicate de sodium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, l'orthophosphate de sodium, le tripolyphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium, le chlorure de sodium, le carboxyméthyl-cellulose, l'hydroxyéthyl-cellulose, l'éthylénediamine, l'acide tétraacétique et un agent d'éclaircissement fluorescent. Le polymère indicateur de pH utilisé dans la composition de l'invention est un composé dans lequel un groupement polymérique

est lié à un indicateur de pH et change nettement de couleur à certaines valeurs déterminées de pH et qui peut être préparé par l'un des procédés suivants:

(A) On condense un indicateur de pH ayant un radical qui est condensable ou qui est condensable par addition avec un polymère ou un monomère polymérisable ayant un radical qui est condensable par addition.

(B) On mélange un indicateur de pH ayant un radical diazonium avec un monomère  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniquement insaturé et on polymérise ce monomère par addition en utilisant l'indicateur de pH comportant le radical diazonium comme initiateur de polymérisation.

(C) On mélange un indicateur de pH ayant un radical  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniquement insaturé avec un monomère  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniquement insaturé et on les polymérise par addition.

Ce procédé peut être combiné ou poursuivi.

Dans ce procédé, on peut remplacer l'indicateur de pH par un intermédiaire de celui-ci et après ladite réaction de condensation ou ladite réaction d'addition, le composé intermédiaire est converti en un indicateur de pH afin de produire le polymère indicateur de pH.

Pour produire un changement de couleur net par variation de pH, ou pour déplacer la plage de variations de couleur en fonction du pH, il est possible d'ajouter une teinture, un pigment ou une matière colorante se liant au polymère.

Il est également possible de faire réagir le polymère indicateur de pH avec une teinture, un pigment ou une matière colorante se liant au polymère ou à un dérivé de ceux-ci pouvant réagir avec le polymère indicateur de pH, une matière première ou une matière intermédiaire de celui-ci avant la réaction, pendant la réaction ou après. Quand on utilise un intermédiaire, un traitement de développement doit être exécuté.

Les indicateurs de pH utilisés pour préparer le polymère indicateur de pH de l'invention peuvent être des acides ou des bases faibles dont le spectre d'absorption de la lumière visible est différent sous la forme d'une molécule dissociée ou d'une molécule normale.

Les indicateurs de pH comprennent :

(A) les indicateurs à base de phtaléine tels que la phtaléine du phénol, la phtaléine de l'ortho-crésol, la phtaléine du thymol, la phtaléine du p-xylénol, la phtaléine de l' $\alpha$ -naphtol, la phtaléine de dibromophénol, la phtaléine du 4-carboxy-phénol, la phtaléine du 4-carboxy-thymol, la phtaléine du 4-carboxy-xylénol, le tétrachloro 3, 4, 5, 6 phtaléine du phénol, etc.

(B) les indicateurs à base de sulfophtaléine, tels que le rouge de phénol, le rouge de crésol, le pourpre de méta-crésol, le bleu de paraxylénol, le bleu de thymol, l'orange de xylénol, le rouge de bromophénol, le pourpre de

71 39537

le vert de bromoctésol, le bleu de bromochymol et le bleu de bromocresol, le vert de bromoctésol, le bleu de bromochymol et le bleu de bromophénol, etc.

(C) les indicateurs azoïques tels que le rouge Congo, l'orange de méthyle, la  $\beta$ -éthoxycryzoïzine, le rouge d' $\alpha$ -naphthyle, le tropéorine OOO,

5 le jaune d'alizarine R, le rouge de méthyle et le bleu azo.

(D) d'autres indicateurs, tels que le violet de méthyle 6B, le violet cristal, le rouge de pentaméthoxy, le bleu de quinoléine, de tourtesol, le bleu Nil et le carmin indigo.

On va décrire maintenant la préparation du polymère indicateur de

10 pH A.

Le radical qui est condensable ou condensable par addition peut être un radical amino, hydroxy, carboxy, carbamide, sulfamide, un radical d'un ester alcoolique inférieur, d'un ester gras inférieur, d'un noyau aromatique ayant un hydrogène substituable, un radical N-méthylol, N-halogénométhyle, 15 C-méthylol, C-halogénométhyle, époxy, halohydrine, aldéhyde, isocyanate, un radical de chlorure acide, un radical d'halogénotriazine et un radical de diazonium.

L'indicateur de pH ayant ledit radical réactif peut être la molécule de cet indicateur lui-même, ou bien peut être préparé en introduisant ce radical réactif dans la molécule de l'indicateur de pH ou de son intermédiaire.

20 Le polymère ou les monomères polymérisables pouvant réagir avec

l'indicateur de pH ayant un radical qui est condensable ou condensable par addition, peuvent être des polymères réactifs classiques et des monomères polymérisables et comprennent les composés suivants :

25 (1) les polymères et monomères utilisés pour la préparation du polymère indicateur de pH et ayant un radical méthylol, alkoxyméthyle, halogéno-méthyle, etc., en tant que radical de liaison par condensation.

(A) les condensats du formaldéhyde avec l'une des substances suivantes : mélamine, l'urée, phénol, diméthylaniline, p-toluène sulfamide et 30 acide naphtalène sulfonique, et les co-condensats de ceux-ci, les dérivés alkoxyméthyle de ceux-ci, les dérivés halogéno-méthyle de ceux-ci et les composants pour produire lesdits condensats.

(B) les composés résultants de la réaction du formaldéhyde avec un polyamide, un polyacrylamide ou des copolymères d'acrylamide et des composants pour produire lesdits composés.

(C) les homopolymères de méthylol-amides insaturés tels que le N-méthylolacrylamide et les copolymères de ceux-ci avec d'autres monomères.

(2) les polymères et monomères utilisés pour la préparation des polymères indicateurs de pH et ayant un radical époxy ou un radical halohydrine 40 en tant que radical de liaison de condensation.

(A) les condensats d'amine polyvalente, de phénols polyvalents et d'amide polyvalente avec l'épihalohydrine, la dihalohydrine ou un composé polyépoxyde et les co-condensats de ceux-ci ainsi que les composants pour produire ces condensats.

5 (B) les homopolymères de composés époxydes insaturés ou de composés de chlorohydrine tels que le glycidyl méthacrylate, le  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -hydroxy-N-propylméthacrylate et les copolymères de ceux-ci avec d'autres monomères.

(C) l'oxyde d'éthylène, la chlorohydrine d'éthylène et l'oxyde de propylène.

10 (3) Les polymères et monomères utilisés pour la préparation du polymère indicateur de pH et ayant un radical carboxyle, un radical chlorure d'acide, un radical anhydride d'acide, un radical ester d'alcool inférieur, un radical d'ester gras inférieur en tant que radical de liaison de condensation.

15 (A) les produits de réaction des alcools polyvalents, tels que l'éthylène glycol, le propylène de glycol, le néopentyl-glycol, la glycérine, le sorbitane, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, la diéthanamine, la triéthanolamine, la méthyl-cellulose, l'hydroxyéthyl-cellulose avec des acides carboxyliques polyvalents, tels que l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'anhydride phthalique, l'acide 4-sulfophthalique, l'acide adipique,

20 l'acide citrique, l'acide tartrique et les composants pour donner ces produits de réaction.

25 (B) les produits de réaction de l'éthylène diamine de l'hexaméthylène diamine, de l'éthanamine, de la mono(polyéthylèneglycol) amine avec ledit acide carboxylique polyvalent et les composés pour donner lesdits produits de réaction.

30 Lorsque l'un des composants de la matière de départ est un polymère et que l'indicateur de pH possède un radical réagissant avec ce polymère ou si le radical réactif est substitué dans l'indicateur du pH, le polymère indicateur de pH peut être préparé en faisant réagir cet indicateur avec ledit polymère. La réaction de condensation de cet indicateur de pH réactif et dudit polymère réactif ou de l'un de ses composants est exécutée dans des conditions convenables, qui dépendent de la nature des radicaux réactifs et des propriétés chimiques desdits composés.

35 Quand le polymère utilisé pour la liaison est une résine polymérisable, il est possible d'obtenir un polymère indicateur de pH soluble dans l'eau ou soluble dans les solvants organiques en arrêtant cette réaction de condensation à un stade précoce. Il est également possible d'obtenir un polymère indicateur de pH insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques en complétant la réaction de condensation.

On va décrire maintenant la préparation du polymère indicateur de pH B.

Dans cette opération, le radical diazonium peut être un radical de chlorure de diazonium et un sel complexe de métal lourd, un sel d'alkyl-sulfonate, un sel de sulfate d'alkyle, un sulfonate d'aryle, un alkylarylsulfonate et un fluoroborate de chlorure de diazonium et un radical diazoamino.

On prépare le composé de diazonium par diazotation d'un composé amino d'indicateur de pH et, au besoin, en ajoutant un agent de stabilisation pour le radical diazonium.

Le monomère  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé utilisé en mélange avec ce composé de diazonium peut être un monomère polymérisable insaturé classique, tel qu'un acide carboxylique insaturé, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un alkylester, un ester hydroxyalkyl, un ester polyalkylène-glycol et un ester dialkylaminoéthyl de celui-ci, un amide acide, un amide d'acide N-alkoxyméthyl et l'ester glycidyl de celui-ci, l'acétate de vinyle et le styrène.

On considère que la polymérisation du monomère  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé en présence du composé diazonium de l'indicateur de pH est due à une décomposition dudit radical diazonium par la chaleur ou la lumière ou par changement de pH ou par l'action d'un agent de décomposition tel que le trichlorure de titane, le chlorure cuivreux ou la poudre de cuivre et qu'il se forme un radical libre de l'indicateur de pH en dégageant de l'azote, et une polymérisation du monomère  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé en présence dudit radical libre, en tant qu'initiateur, celle-ci s'accompagnant d'une liaison conjuguée du polymère résultant à l'indicateur de pH.

On va décrire maintenant la préparation du polymère indicateur de pH (C) :

Le radical  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé peut être un radical acrylamide, méthacrylamide, méthacryloyl oxy- $\beta$ -hydroxy-N-propyl amino, méthacryloyl oxy- $\beta$ -hydroxy-N-propyl éther, acrylamide-méthylène, vinyle, etc.

On introduit le radical  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé dans l'indicateur de pH à un stade intermédiaire ou après préparation de cet indicateur.

Le monomère  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé mélangé avec ledit indicateur de pH peut être l'un des monomères spécifié à propos de la préparation du polymère indicateur de pH (B).

L'indicateur de pH est lié par une liaison conjuguée au polymère par copolymérisation de lui-même, qui contient un radical  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé et du monomère  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement insaturé en présence d'un initiateur de polymérisation classique tel que le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium, l'azobisisobutyronitrile et le peroxyde de benzoyle.

Pour les préparations (B) et (C), le polymère indicateur de pH peut être préparé par une polymérisation dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique, par une polymérisation en émulsion, par une polymérisation en suspension dans l'eau ou par une polymérisation en masse. Les polymères indicateurs de pH obtenus par ces divers procédés comprennent les polymères solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, solubles dans les solvants organiques et les polymères complètement polymérisés et insolubles.

Lorsque le polymère indicateur de pH résultant possède un radical réactif, ce radical peut être remplacé par un radical anionique, nonionique ou cationique, hydrophile, en le faisant réagir avec de l'acide chloro-acétique, du bisulfite de sodium, de l'acide sulfamique, de l'acide sulfurique, de l'oxyde d'éthylène une amine inférieure, un sel de pyridinium d'un hydrochlorure ou d'une imine d'éthylène.

Le radical réactif peut aussi être remplacé par un radical hydrophobe en le faisant réagir avec une amine aliphatique ou aromatique supérieure, un alcool, un carbamide, un méthylol carbamide, de l'acide chlorhydrique ou un isocyanate, etc.

Les polymères indicateurs de pH résultants changent de couleur pour certaines valeurs de pH, différentes selon qu'ils sont solubles ou dispersibles dans un milieu aqueux.

C'est ainsi, par exemple, que le polymère indicateur de pH à base de phénolphthaléine et d'un condensat de mélamineformaldéhyde est incolore en milieu acide et rouge-violet en milieu alcalin et passe d'une coloration à l'autre dans la plage des valeurs de pH comprises entre 7,9 et 9,5, tandis que 25 la plage de variations de coloration du polymère indicateur de pH insoluble dans l'eau est comprise entre 6,5 et 12, les changements de couleur étant brusques, alors que la phénolphthaléine elle-même est incolore en milieu acide et est rouge en milieu alcalin et change de couleur dans la plage de pH comprise entre 8 et 9,6.

Etant donné que la sensibilité du polymère indicateur de pH insoluble dans l'eau varie en fonction des dimensions des particules qui le composent et de ses propriétés physiques, notamment de la mouillabilité à l'eau, il est préférable que ces particules soient aussi fines que possible.

Le rapport du polymère indicateur de pH au détergent dans une composition selon l'invention, doit être suffisant pour qu'il se produise un changement de couleur dans la solution détergente.

Le taux du composant indicateur de pH dans le polymère indicateur du pH peut être choisi en fonction de la nature de la réaction et de la combinaison des matières de départ, du poids moléculaire du polymère, des conditions de préparation et est généralement compris entre 50 % et 0,1 %, de préférence,

71 39537

entre 30 % et 1 %.

La proportion de polymère indicateur de pH dans le détergent n'est pas spécifiquement limitée mais est, de préférence, comprise entre 50 % et 0,1 %, de préférence, entre 10 % et 1 %, dans le cas d'une poudre de polymère indicateur de pH insoluble dans l'eau et est, de préférence, comprise entre 5, 0,1 % dans le cas d'un polymère indicateur de pH soluble dans l'eau.

Le polymère indicateur de pH peut être mélangé à un agent de synthèse neutre, à un agent surfactif, à un agent de mouillage, à un agent de contrôle d'humidité, et peut aussi être mélangé avec un détergent sous une forme convenable celle qu'une solution aqueuse, une dispersion aqueuse, une pâte, une fine poudre, des grains et des granules, etc. Pour former des grains, on mélange le polymère indicateur de pH avec une petite quantité d'eau, avec un solvant organique volatile, au besoin, avec un agent surfactif ou de synthèse, et on le traite dans un granulateur comportant un agitateur.

Dans le cas où ce polymère doit être séché, une solution aqueuse ou une solution de celui-ci dans un solvant peut être séchée par pulvérisation. Une pâte de mouillage peut aussi être utilisée pour la granulation.

On va expliquer maintenant l'action du composé détergent comprenant le détergent et le polymère indicateur de pH selon l'invention.

Une composition détergente à usage ménager est principalement utilisée pour laver des textiles, des articles de table et d'ameublement et un exemple typique d'une composition détergente faiblement alcaline comprend de 15 à 30 % d'agent tensio-actif tel que l'alkylbenzène-sulfonate de sodium, l' $\alpha$ - $\beta$ -oléfine-sulfonate de sodium et le sulfate de sodium d'alcool aliphatique supérieur, 1 à 2 % de benzène-sulfonate de sodium, 10 à 30 % de tripolyphosphate, comme agent de synthèse, 2-6 % de silicate de sodium, 20 à 50 % de sulfate de sodium et une petite quantité de carboxyméthyl cellulose, ainsi qu'un agent d'éclaircissement fluorescent, et on le prépare en séchant par pulvérisation une bouillie de ces composants afin de former des granules creuses.

Dans une opération de lavage, on dissout environ 50 g de ladite composition détergente dans environ 30 litres d'eau dans une machine à laver.

Les valeurs de pH pour lesquelles le détergent est efficace sont généralement comprises dans la gamme des solutions faiblement alcalines et il est préférable de maintenir un pH compris entre 9,5 et 10 environ pendant le lavage. Pendant cette opération, le pH du bain de lavage décroît progressivement par salissement et décomposition et, en même temps, son efficacité diminue.

Lorsqu'on mélange une composition détergente de ce genre avec un polymère indicateur de pH ayant une certaine coloration en milieu alcalin, à un pH compris entre 10 et 9,5 et une autre coloration en milieu acide, à un pH compris entre 9 et 8,5, la concentration du détergent dans le bain de lavage peut être

facilement contrôlée, permettant ainsi soit de rajouter la composition détergente, soit de changer le bain de lavage quand celui-ci est devenu inactif.

De plus, étant donné que le polymère indicateur de pH utilisé dans le composé de l'invention comporte un composant qui est un polymère, celui-ci se disperse sous la forme de fines particules microscopiques, ce qui exclut tout risque de tacher le linge.

Dans l'industrie mécanique, les pièces sont parfois attaquées quand le pH du bain de lavage est imprudent.

Une telle corrosion peut se produire lorsque le pH est supérieur à 10 dans le cas du zinc et de l'aluminium, est supérieur à 11 dans le cas de l'étain et dépasse 11,5 pour le bronze.

En conséquence, l'attaque accidentelle des pièces métalliques soumises à un lavage peut être évitée en utilisant, conjointement avec le détergent voulu, un polymère indicateur de pH dont la couleur change dans la plage de pH appropriée, permettant ainsi d'augmenter ou de diminuer la concentration du bain de façon à assurer un lavage efficace et sans danger.

Dans les filatures, il est nécessaire de traiter les fibres tout en évitant de les abîmer. C'est ainsi, par exemple, que la laine est partiellement décomposée lorsque le pH dépasse 9 et que la soie doit être traitée dans des bains dont le pH est inférieur à 10,5 et, de préférence, inférieur à 10.

La rayonne doit aussi être traitée au-dessous de pH 10.

Ces traitements peuvent être facilement contrôlés avec précision en utilisant un composé détergent contenant un polymère indicateur de pH judicieusement choisi.

Pour dégraisser des fibres, on utilise une enzyme et un agent tensio-actif nonionique. Le pH qui convient pour cette opération dépend de la température, de la durée et de la nature de l'enzyme et se situe généralement entre 6,3 et 6,5 quand le bain est préparé avec 7 à 12 g/l d'une amylase du commerce, 0,04 % d'agent tensio-actif nonionique et qu'on opère entre 60-70°C.

Il est possible de procéder à ce dégraissage dans les meilleures conditions en utilisant un polymère indicateur de pH qui change de couleur dans cette gamme de températures.

Comme il est expliqué ci-dessus, la composition détergente peut fournir une indication simple et claire de l'état du bain de lavage en contrôlant son pH, ce qui permet d'utiliser le détergent de la façon la plus efficace, tout en évitant d'exposer le linge ou tout autre objet lavé à des dangers. De plus, ce linge ou cet objet ne risquent pas d'être tachés par l'indicateur de pH, d'où il découle que le détergent peut être utilisé efficacement et de façon économique et que l'opération de lavage peut être contrôlée d'une manière simple et précise et peut être conduite sans risque.

Les exemples qui suivent, dans lesquels les parties et les pourcentages sont respectivement indiqués en parties et en pourcents en poids, n'ont bien entendu aucun caractère limitatif, mais feront mieux comprendre les particularités de l'invention.

5    EXEMPLE 1

On mélange 0,32 partie de poudre de thymolphthaléine -4-carbamide de polyéthylène glycol (polymère indicateur de pH ayant un poids moléculaire d'environ 4 000, préparé selon le procédé (A) ci-dessus, polymère incolore en milieu acide bleu clair en milieu alcalin et dont la couleur change entre pH 8,9 et 9,5), avec 100 parties de la composition suivante afin de préparer une composition détergente conforme à l'invention.

alkylbenzène-sulfonate de sodium	25 parties
tripolyphosphate de sodium	30 parties
métasilicate de sodium	10 parties
sulfate de sodium anhydre	34 parties
carboxyméthyl cellulose	1 partie

Total: 100 parties

On verse environ 50 g de cette composition détergente dans 30 litres d'eau contenus dans une machine à laver électrique et on agite pendant environ 10 secondes, ce qui donne un bain de lavage bleu-clair ayant un pH de 9,8.

On introduit dans le bain un textile taché et sali et on le lave. Après un certain temps, la coloration bleu du bain se change soudainement en une couleur rouge-brun grisâtre, semblable à celle d'un bain sale. A ce moment, le pH du bain est 9. En ajoutant environ 50 g de la composition détergente précédente, le bain redevient à nouveau bleu et son pH s'élève à 9,7.

On continue de laver le textile avec de l'eau, puis on le séche, et on l'examine soigneusement ; on constate ainsi que le polymère indicateur de pH n'a produit aucune tache.

30    EXEMPLE 2

Co-condensat de p-xylénol-4-carboxy-phtaléine acide naphtalène sulfonique -formaldéhyde-Rhodamine B (15 ; 74 : 11 : 0,1) (polymère indicateur de pH préparé selon le procédé (A) ci-dessus, polymère rouge en milieu acide, bleu en milieu alcalin et dont la couleur change pour un pH compris entre 8,8 et 9,5)

40 parties

polyéthylène glycol (poids moléculaire moyen environ 8000)	5 parties
sulfate de sodium anhydre	55 parties
Total: 100 parties	

On mélange le polymère indicateur de pH, le polyéthylène glycol et le sulfate de sodium anhydre dans les proportions ci-dessus, dans un mélangeur rapide, et on traite le mélange dans un granulateur afin de produire des grains dont plus de 80 % ont plus de 0,85 mm.

5 On prépare, par ailleurs, la composition détergente de base suivante, sous forme de granules.

	alkylbenzène sulfonate de sodium	25 parties
	tripolyphosphate de sodium	30 parties
	métasilicate de sodium	10 parties
10	sulfate de sodium anhydre	33, 9 parties
	carboxyméthyl cellulose	1 partie
	agent d'éclaircissement fluorescent	0,1 partie

Total : 100 parties

15 On mélange uniformément 100 parties de granules de la composition détergente de base, avec 0,6 partie du polymère indicateur de pH pour obtenir une composition détergente contenant de nombreuses particules rouges.

20 Comme dans l'exemple 1, on verse environ 50 g de cette composition détergente dans 30 litres d'eau contenues dans une machine à laver électrique et on agite pendant environ 10 secondes pour obtenir un bain de lavage bleu clair ayant un pH de 9,8. On place un textile taché et sali dans la machine et on le lave.

25 Après un certain temps, la coloration bleu du bain se transforme soudainement en une couleur brun-gris-rougeâtre. A ce moment, le pH du bain est 9. En ajoutant à ce bain environ 50 g de la composition détergente, le bain redevient bleu et son pH remonte à 9,7. On n'observe aucune tache sur le textile lavé.

### EXEMPLE 3

30 Dibromothymolphthaléine lié à un copolymère d'acide acrylique et d'hydroxyéthylméthacrylate (1 : 2 : 2) (polymère indicateur de pH préparé selon le procédé (B) ci-dessus, polymère incolore en milieu acide, bleu clair en milieu alcalin, et dont la couleur change à pH 8,5-9,5)

	30 parties	
	30 parties	
	poly (méthylène naphtalène sulfonate de sodium)	30 parties
	polyéthylène glycol (poids moléculaire moyen environ 8000)	5 parties
35	sulfate de sodium anhydre	435 parties

Total:500 parties

On mélange uniformément le polymère indicateur de pH, le poly (méthylène naphtalène sulfonate de sodium, le polyéthylène glycol et le sulfate de

sodium anhydre. On incorpore ensuite uniformément 3 parties de ce mélange dans 100 parties de la composition détergente de base de l'exemple 1 pour préparer une composition détergente conforme à l'invention.

Les résultats de l'essai de lavage sont les mêmes que ceux de l'exemple 1.

5      Exemple 4

Dibromothymol 4-copolymère de méthacrylamidephthaléine-acrylamide hydroxyéthylméthacrylate (1 : 2 : 2)	
(polymère indicateur de pH préparé selon le procédé (C) ci-dessus, polymère 10 incolore en milieu acide et bleu clair en milieu alcalin et dont la couleur change pour un pH compris entre 8,5 et 9,5).	
	30 parties
poly (méthylène naphtalène sulfonate de sodium)	30 parties
polyéthylène glycol (poids moléculaire moyen 15 environ 8000)	5 parties
sulfate de sodium anhydre	35 parties
<hr/>	
Total : 100 parties	

On mélange uniformément l'indicateur de pH, le poly (méthylène-naphtalène sulfonate de sodium), le polyéthylène glycol et le sulfate de sodium anhydre dans les proportions indiquées ci-dessus. On incorpore uniformément 0,8 partie de ce mélange dans 100 parties du détergent de base de l'exemple 1, pour préparer une composition détergente conforme à l'invention. Les résultats des essais de lavage sont les mêmes que dans l'exemple 1.

25      Exemple 5

Poudre de co-condensat de dibromophénol-3, 4, 5, 6 -tétrachlorophthaléine-mélamine, formaldéhyde-rhodamine B (3 : 47 : 45 : 0,12) (polymère indicateur de pH préparé selon le procédé (A) ci-dessus, polymère rouge en milieu acide, bleu en milieu alcalin, et dont la couleur change pour un pH compris entre 10,3 et 9,5)	50 parties
poly (méthylène-naphtalène-sulfonate de sodium)	50 parties
<hr/>	

35      On mélange uniformément l'indicateur de pH et le poly (méthylène-naphtalène-sulfonate de sodium), puis on traite ce mélange dans un granulateur pour produire des grains dont plus de 80 % ont moins de 0,85 mm. On mélange uniformément 4 parties de ce polymère indicateur de pH avec 100 parties de la composition détergente de base de l'exemple 2 pour obtenir une composition détergente présentant de nombreuses particules rouges.

En procédant aux mêmes essais de lavage que dans l'exemple 2, on observe des résultats similaires.

Exemple 6

Co-condensat de p-xylénol-4-carboxyphthaléine acide naphtalène sulfonique-formaldéhyde (15 : 74 : 11) (polymère indicateur de pH préparé selon le procédé (A) ci-dessus, polymère incolore en milieu acide, bleu en milieu alcalin et dont la couleur change pour un pH de 8,8 à 9,5)

40 parties

2-méthoxy-4-anilinocarbonyle	
benzène-azo-3-hydroxy-2' naphtolène anilide	
(-4") lié à un copolymère d'acide acrylique d'hydroxy	
méthyl méthacrylate (1 : 4 : 5) (liant de	
couleur rouge)	0,5 partie
poly (méthylène-naphtalène-sulfonate de sodium)	10 parties
polyéthylène glycol (poids moléculaire moyen	
environ 8000)	5 parties
sulfate de sodium anhydre	44,5 parties

Total : 100 parties

On mélange dans un mélangeur rapide les composants pris dans les proportions ci-dessus, on traite le produit dans un granulateur pour produire des grains dont plus de 80 % ont moins de 0,85 mm.

On mélange uniformément 0,8 partie de ce polymère indicateur de pH avec 100 parties de la composition détergente de base de l'exemple 2 pour produire une composition détergente ayant de nombreux points rouges.

Les résultats des essais de lavage sont les mêmes que dans l'exemple 2.

REVENDICATIONS

1. Composition détergente caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part, un détergent choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, nonioniques, cationiques, et amphotères, les agents alcalins ou acides et les mélanges de ceux-ci, et, d'autre part, de 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids du détergent, d'un polymère indicateur de pH, résultant de la combinaison d'un composant indicateur de pH et d'un composant polymère, et présentant la propriété d'être soluble ou dispersible dans une solution aqueuse de la composition détergente sans se fixer sur l'objet lavé.
- 10 2. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est dispersible sous une forme colloïdale dans une solution aqueuse du détergent.
- 15 3. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est mélangé avec une composition détergente de base préparée en mélangeant le détergent et un agent de synthèse.
4. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est transformé en granules avec un additif de granulation.
- 20 5. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH a un composant indicateur de pH lié au composant polymère, le composant indicateur de pH étant choisi parmi les indicateurs à base de phthaléine, de sulfophthaléine, les indicateurs azoïques et les autres indicateurs dont la couleur change en fonction du pH de la solution qui les contient.
- 25 6. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH a un composant polymère lié au composant indicateur de pH, le composant polymère étant formé soit par un polymère, soit par un monomère polymérisable ayant un radical condensable ou polymérisable par addition.
- 30 7. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est préparé par un procédé consistant à condenser un indicateur de pH avec un polymère ou un monomère polymérisable ayant un radical réactif.
- 35 8. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est préparé par un procédé de polymérisation par addition d'un indicateur de pH ayant un radical diazonium avec un monomère  $\alpha\beta$ -éthylénique insaturé.
- 40 9. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère indicateur de pH est préparé par un procédé de polymérisation par addition d'un indicateur de pH ayant un radical  $\alpha\beta$ -éthylénique insaturé.

71 39537

15

2115825

turé avec un monomère allylénique insaturé.

10. Composition détergente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant indicateur de pH représente environ 50 à 0,1 % du poids du polymère indicateur de pH.